



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000266699 A**(43) Date of publication of application: **29.09.00**

(51) Int. Cl.

G01N 23/22
G21C 17/003
G21C 17/06

(21) Application number: **11072979**(22) Date of filing: **18.03.99**(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**

(72) Inventor: **KANO FUMIHISA**
KAWAI AKIO
HASEGAWA MASAYUKI
NAGAI KOSUKE

**(54) METHOD AND APPARATUS FOR EVALUATING
 DEGREE OF DETERIORATION OF MATERIAL**

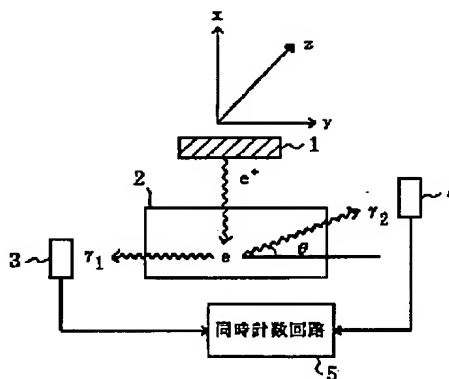
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To evaluate the degree of deterioration of a material by establishing an easy non-destructive measuring method high in the sensitivity to a minute precipitate simultaneously with the identification of the concn. of spot flaws in an inorg. material.

SOLUTION: A material 2 to be evaluated is irradiated with positive electrons e^+ from a positive electron source 1, both of γ -rays (γ_1 , γ_2) in a directions opposite to each other by 180° generated at a time of the extinction of positive electrons are simultaneously measured by semiconductor detectors 3, 4 and one counted simultaneously by a simultaneous count circuit 5 is discriminated to obtain momentum distribution. By this constitution, the energy resolving power is enhanced and an energy spectrum in the vicinity of 511 keV can be obtained. At the same time, the ratio of a matrix element and a precipitation part element to positive electrons along extinct γ -rays and the axial component of electron momentum [wherein the difference of extinct γ -rays in an opposite direction is divided by light velocity (c)] is taken. By utilizing a feature such that positive electrons flow in a direction of smaller affinity by the difference of positive electron

affinity, the size distribution of a precipitate having an element small in affinity in its compsn. can be grasped. From this, a degree of deterioration of a material can be quantitatively evaluated.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-266699

(P2000-266699A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

G 0 1 N 23/22

G 0 1 N 23/22

2 G 0 0 1

G 2 1 C 17/003

G 2 1 C 17/00

E 2 G 0 7 5

17/06

17/06

X

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-72979

(22) 出願日

平成11年3月18日 (1999.3.18)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 鹿野 文寿

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 河合 昭雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100087332

弁理士 猪股 祥晃 (外1名)

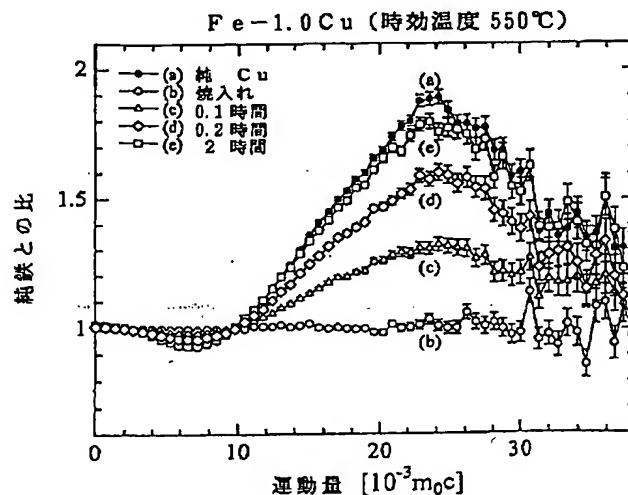
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 材料劣化度の評価方法及びその装置

(57) 【要約】

【課題】 無機材料において、点欠陥濃度の同定と同時に、微小な析出物に対して感度の高い容易な非破壊測定方法を確認し、材料劣化度を評価する。

【解決手段】 陽電子源1から陽電子 e^+ を被評価材料2に放射する。陽電子消滅時に発生する180度反対方向の γ 線 ($\gamma 1$, $\gamma 2$)を両方同時に半導体検出器3, 4で測定し、同時計数回路5で同時計数したものを弁別し、運動量分布を得る。これにより、エネルギー分解能を向上させ、511keV近傍のエネルギースペクトルを得ることができる。同時に、消滅 γ 線に沿った陽電子、電子運動量の軸方向成分 (反対方向の消滅 γ 線の差を光速 c で割ったもの) に対する母相元素と析出部元素の比をとる。陽電子アフィニティの差により、陽電子がより小さいアフィニティの方向へ流れる特長を利用して、アフィニティの小さい元素を組成に持つ析出物のサイズ分布を把握することができる。これらから材料劣化度を定量的に評価することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 2種類以上の元素で構成された材料に陽電子源から陽電子を放射して劣化度を評価する材料劣化度の評価方法において、前記陽電子源から放射された陽電子により前記材料の母相元素から添加元素の原子集合体に陽電子が集積する時、元素によって運動量分布が異なることを利用して前記添加元素の集合体の種類を決定することを特徴とする材料劣化度の評価方法。

【請求項2】 前記陽電子が電子と対消滅する時に発生する γ 線を2個の検出器で同時に測定し、その同時測定をドップラー広がり原理で行うことを特徴とする請求項1記載の材料劣化度の評価方法。

【請求項3】 前記材料中の内殻電子の構造の違いで前記材料中の元素量及び状態を評価することを特徴とする請求項2記載の材料劣化度の評価方法。

【請求項4】 前記材料は母相と添加元素を主要構成元素とする析出物からなり、陽電子消滅する時に発生した2本の消滅 γ 線の電子-陽電子運動量の軸方向成分に対するカウント数を示したスペクトルにおいて、前記母相元素のみからなるスペクトルと前記析出物を持つ前記材料のスペクトルの同じエネルギーでの比をとることで、前記析出物の前記材料中での挙動を把握することを特徴とする請求項1ないし3記載の材料劣化度の評価方法。

【請求項5】 前記陽電子の消滅によるドップラー広がりまたは寿命測定による点欠陥濃度の評価を併用することを特徴とする請求項1ないし4記載の材料劣化度の評価方法。

【請求項6】 前記材料の陽電子アフィニティが母相に比べ添加元素の方が負の絶対値が大きいことを特徴とする請求項1ないし5記載の材料劣化度の評価方法。

【請求項7】 前記材料は原子炉材料で、この原子炉材料の劣化計測を行うことを特徴とする請求項1ないし6記載の材料劣化度の評価方法。

【請求項8】 前記原子炉材料は圧力容器またはジルカロイ製燃料部材であることを特徴とする請求項7記載の材料劣化度の評価方法。

【請求項9】 前記材料は、それぞれジルコニウム-銅合金、鉄合金、鉄-銅合金、アルミニウム合金、銅合金、ハフニウム、タングステン合金、モリブデン合金、チタン合金、ニオブ合金、バナジウム合金、セラミックスまたはN型半導体のうちから選択された1種からなることを特徴とする請求項1ないし5記載の材料劣化度の評価方法。

【請求項10】 陽電子源と、この陽電子源の近傍に配置され、前記陽電子源から放射された陽電子を受入れ γ 線を発生する2種類以上の元素で構成された被評価材料と、この被評価材料の近傍に配置され前記発生した γ 線の対消滅時の消滅 γ 線を検出する第1の検出器及び第2の検出器と、この第1の検出器および第2の検出器の出力側に接続され、前記消滅 γ 線の同時計数率を測定する

同時計数回路とを具備したことを特徴とする材料劣化度の評価装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、点欠陥及び析出物の変化を原因とする無機材料の機械的強度を非破壊測定で評価する陽電子による材料劣化度の評価方法及びその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】材料の健全性や品質の代表的な物性値として、機械強度特性がある。機械強度は、その組織や欠陥と密接な関係があることが知られており、安全性や生産コスト、製品管理の面で重要な指標となる。

【0003】金属、セラミックス、半導体等の無機材料における析出物サイズ分布と点欠陥濃度の評価は、機械強度に密接に関わることが知られている。また電気特性にも密接に関わることから、製品管理、開発の面でも注目されている。

【0004】機械強度は、その材料で作られた規格（例えばJIS規格）試験片を破壊することで、破壊前後または途中の物理量を測定することで決定される破壊試験として実施されるのが一般的である。

【0005】また、機械強度は、組織観察の結果から、理論式や回帰式を利用して非破壊試験として実施されることもある。非破壊試験は、破壊試験の補完試験として利用されることが多い。しかし、非破壊試験は、繰り返して試験が実施できるため、その統計精度や試験コストの面で有利であることが多い。

【0006】材料中の欠陥は、析出物としばしば相互作用することが知られている。特に点欠陥や線欠陥は、その相互作用が顕著である。したがって、材料中の欠陥と析出物の物理挙動を知ることで、ある程度機械強度変化を予測できる場合がある。

【0007】析出物分布や点欠陥濃度の変化に伴う機械特性評価法には、破壊分析手法として、シャルピー衝撃試験や引っ張り試験、硬さ試験等の機械試験がある。これらの機械試験は、完成された評価試験であるため、データの信頼性は高い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、モニタリングのための専用試験片を準備しておく必要があり、健全性評価試験のように経時変化を伴い、随時実施する性質のものでは、多数の試験片を準備しておく必要がある。また、品質管理試験では、物品との対応を管理する必要がある。これらは、試験コストが高いことや、破壊試験であるため、常に試験片の調達及び管理に注意をしておく必要がある。

【0009】一般に微小な析出物は、透過型電子顕微鏡（TEM）や走査型電子顕微鏡（SEM）を利用した観察で同定する。しかし、非常に小さな0.5 nm以下の析出

物は観察は難しい。さらに、電子顕微鏡は、試料サイズが限定されていることや、真空中での分析になる等の問題があり、現場測定には向いていない。

【0010】また、材料によって様々な手法を用いた特殊な試料作成を行う必要があり、試験片採取に成功しても試料作成が不可能な場合もある。点欠陥も同様にTEMで観察することができるが、析出物と同様な問題点がある。

【0011】析出物分布や点欠陥濃度の非破壊分析手法として、中性子やイオン、電子を利用して回折や散乱を測定する方法がある。これらは、原子炉の加速器等の専用設備を必要とし、実験室レベルは測定可能である。しかし、1nm程度の微小な析出物を同定することは難しい。別の手法として、欠陥濃度については、電気特性との相関性を把握した上で、電気抵抗を測定する方法があるが、相関性の確立が容易ではない。

【0012】本発明は上記課題を解決するためになされたもので、陽電子を利用して点欠陥濃度と析出物サイズ分布を同時測定して、非破壊で簡便な方法で材料の劣化を評価できる材料劣化度の評価方法及びその装置を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、2種類以上の元素で構成された材料に陽電子源から陽電子を放射して劣化度を評価する材料劣化度の評価方法において、前記陽電子源から放射された陽電子により前記材料の母相元素から添加元素の原子集合体に陽電子が集積する時、元素によって運動量分布が異なることを利用して前記添加元素の集合体の種類を決定することを特徴とする。

【0014】本発明によれば点欠陥濃度と同時に、微小な析出物に対して感度が高く、析出物分布等の情報が同時に得られる測定方法の容易な非破壊測定方法を確立し、材料劣化度を評価することができる。

【0015】すなわち、陽電子消滅時に発生する180度反対方向の γ 線を両方同時に測定することで、エネルギー分解能を向上させ、511keV近傍のエネルギースペクトルを得ると同時に、消滅 γ 線に沿った陽電子、電子運動量の軸方向成分（反対方向の消滅 γ 線の差を光速 c で割ったもの）に対する母相元素と析出部元素の比をとる。

【0016】これにより、陽電子アフィニティの差によって、陽電子がより小さいアフィニティの方向へ流れる特長を利用して、アフィニティの小さい元素を組成に持つ析出物のサイズ分布を把握することを原理とした材料劣化度計測方法である。

【0017】図3は後述する第3の実施の形態において、母相が鉄、析出物が銅の場合の模式図を示し、白は母相の鉄原子、黒は析出物である銅原子である。表1に各元素の陽電子アフィニティの計算値を示す。図3およ

び表1から負の絶対値が大きい方へ、陽電子は集まりやすい。

【0018】請求項2の発明は、前記陽電子が電子と対消滅する時に発生する γ 線を2個の検出器で同時に測定し、その同時測定をドップラー広がり原理で行うことを特徴とする。

【0019】RIなどから発生する高速陽電子は、金属中に侵入すると約1ps程度の時間で減速し、熱化する。この熱化陽電子は、結晶中を0.1 μ m程度の距離を拡散移動し、100ps程度の寿命で周囲の多くの電子のうちの1個と対消滅し、同時に511keVの消滅 γ 線を正反対の方向（相対角180度）に2本放出する。

【0020】その際、電子対重心系と観測者系で対比して図7に示す陽電子消滅 γ 線のドップラーシフト原理図のように、電子対の運動速度（運動量）によるドップラーシフトのため、観測される消滅 γ 線のエネルギーは、511keV+ ΔE 、511keV- ΔE となり、相対角も180度から $\Delta\theta$ だけずれる。また、陽電子は正電荷を持つため、金属結晶の原子核（正イオン）から遠ざかるとする。

【0021】したがって、結晶中を動き回る陽電子は、伝導電子が主な消滅相手となり、原子空孔のように正イオンの欠けたところや表面に達した陽電子はそこで捕獲され、消滅する。原子空孔では伝導電子のみが希薄な状態で存在するため、捕獲されることにより伝導電子との消滅確率が増大する効果と消滅までの寿命が長くなる効果がある。

【0022】上述のように消滅 γ 線エネルギーのシフト幅 ΔE は電子対の運動量に依存するが、束縛電子の運動量は伝導電子に比べて大きく、さらに内殻になるほど大きくなるため、それらとの消滅では ΔE がブロードな分布となる。

【0023】一方、伝導電子は運動量が小さくかつ運動量分布がフェルミ面で鋭く切れ落ちているため、 ΔE がシャープな分布となる。 ΔE 分布におけるシャープな成分の割合は、対消滅相手のうちの伝導電子の割合に依存し、前述のように伝導電子との消滅確率を増加させる原子空孔濃度の増加とともに増加する。

【0024】ただし、 ΔE は、3次元ベクトルである電子対運動量のうち、消滅 γ 線方向成分のみに依存し、他の2方向成分についての積分として観測されるため、直接に電子対運動量成分は得られない。

【0025】一般的には、2方向成分についての積分のままの状態、適当なしきい値より ΔE が小さい成分の割合を評価指標とし、Sパラメータと呼んでいる。この ΔE を利用した評価法がドップラーブロードニング（広がり）法である。この他に、陽電子消滅測定法には、 $\Delta\theta$ や寿命を測定する方法がある。

【0026】請求項3の発明は、前記材料中の内殻電子の構造の違いによって前記材料中の元素量及び状態を評価することを特徴とする。図8は、鉄中の添加元素であ

るニッケルやマンガン、銅等について、横軸に電子の運動量軸方向成分を、縦軸に鉄と添加元素のスペクトルの比を示す。低運動量側のピーク（斜線部）部分は、点欠陥濃度を表している。欠陥濃度が高くなれば、それに伴いピークは大きくなる。ピーク高運動量側の曲線は、添加元素ごとに形状が異なっている。この形状から添加元素の同定ができる。これは添加元素の内殻電子の構造に依存しているため、内殻構造が類似した元素では曲線の形状も類似したものになる。曲線の形状はレファレンス材で、事前に測定しておけば解析は極めて容易である。

【0027】請求項4の発明は、母相と添加元素を主要構成元素とする析出物からなる材料で、陽電子消滅する時に発生した2本の消滅 γ 線の電子-陽電子運動量の軸方向成分に対するカウント数を示したスペクトルにおいて、母相元素のみからなるスペクトルと析出物を持つ材料のスペクトルの同じエネルギーでの比をとることで、析出物の材料中での挙動を把握することを特徴とする。

【0028】請求項5の発明は、前記陽電子の消滅によるドップラー広がりまたは寿命測定による点欠陥濃度の評価を併用することを特徴とする。ドップラー広がりや寿命測定は、一般に行われた既知の技術である。請求項5の意図するところは、これらの測定も本発明を行うことでできることが重要である。ドップラー広がりとは2項で示したSパラメータとして表すのが一般的である。寿命は、陽電子源から直接発生する特定のエネルギーの γ 線と、陽電子が対消滅した時に出る511keVの γ 線との時間差を寿命として導出する。いずれの測定も本発明の測定セットアップに含まれるものである。

【0029】請求項6の発明は、前記材料の陽電子アフィニティが母相に比べ添加元素の方が負の絶対値が大きいことを特徴とする。請求項7の発明は、前記材料は原子炉材料で、この原子炉材料の劣化計測を行うことを特徴とする。請求項8の発明は、前記原子炉材料は圧力容器またはジルカロイ製燃料部材であることを特徴とする。

【0030】本発明は、全ての材料について添加元素が同定できるわけではない。その適用可能な条件が陽電子アフィニティである。すなわち母相よりも添加元素がより小さい（全て負であるので、母相より添加元素の絶対値が大きい）ことが重要であり、その差が大きいほどその同定は容易である。

【0031】したがって、アフィニティの上下が適合するという表記の意味は、上記条件（母相より添加元素のアフィニティが小さく、その差が大きいこと）に適合しているということである。これは金属に限ったことではない。

【0032】リチウムドリフト型半導体検出器は、シリコンまたはゲルマニウム中でリチウムイオンが非常に高い易動度を持つことを利用しており、リチウムが固溶している時は良好な特性を示すが、析出した場合はその特

性を損なうことが知られている。

【0033】シリコンやゲルマニウムに比べ、リチウムのアフィニティは小さいため、その動作特性（すなわちリチウムの析出物の有無）を本発明によって検査することができる。

【0034】ジルコニアセラミックスは、耐火物、酸素センサー、機械構造材料として利用されているが、これらはジルコニウム酸化物に構造安定性のためイットリウムやカルシウムの酸化物が添加されることが多い。ジルコニウムに比べ、イットリウムやカルシウムのアフィニティが小さいため、その組成均一性の確認を本発明によって行うことができる。

【0035】請求項9の発明は、前記材料は、それぞれジルコニウム-錫合金、鉄合金、鉄-銅合金、アルミニウム合金、銅合金、ハフニウム、タングステン合金、モリブデン合金、チタン合金、ニオブ合金、バナジウム合金、セラミックスまたはN型半導体のうちから選択された1種からなることを特徴とする。

【0036】ジルコニウム-錫合金は原子炉燃料材料であるジルカロイの主要組成である。鉄合金は、鉄のアフィニティが比較的大きいため、多くの合金系である本発明の適用が可能である。例えば、鉄-ニッケル合金（ニッケル鋼）は、自動車部品、砲身材、歯車、ボルトとして利用されている。鉄-銅合金は原子炉材料の圧力容器鋼の主要組成である。これは、自動車部品としても利用されている。

【0037】アルミニウム合金は、アルミニウム-銅合金、アルミニウム-シリコン合金、アルミニウム-マグネシウム合金に大別できるが、いずれの添加元素もアルミニウムよりアフィニティが小さいので、本発明の適用が可能である。すなわち使用中の疲労や硬化による変化、脆化を検知することができるのである。

【0038】アルミニウム-銅合金は、最も一般的な鋳物用合金で、銅の一部を亜鉛に置き換えることがあるが、この場合も検知可能であり、ダイカストとして利用されている。また、アルミニウム-銅-マグネシウム合金はジュラルミンであるが、航空機材料やガソリン機関の材料として利用されている。またアルミニウム-マグネシウム合金はダイカスト用としてカメラボディに利用されている。

【0039】銅合金における銅-亜鉛合金は、黄銅（真鍮）であり、ばね材として使われた場合、時間とともにばね性がなくなっていく経年変化がある。また、鉄や鉛、錫を添加することで、歯車やねじ、船用機械、復水管として使われている。これらはいずれも劣化していくものであるため、本発明によりその劣化度を把握することができる。

【0040】銅-錫合金は青銅といわれ、銅線等で利用されている。銅-アルミニウム合金はアルミ青銅といわれ、板、ばね、ねじ等に利用される。これらの多くは時

間とともに析出等の金属組織変化があり、本発明による劣化計測が有効である。

【0041】ハフニウムは原子炉の制御棒として使われている。これは中性子による多量の照射を受けるため劣化するが、本発明により劣化計測を行うことができる。タングステン合金は、モリブデンや銀を添加したものが、電気接点等に利用される。これも本発明により劣化計測を行うことができる。モリブデン合金は航空機用の耐熱材料として使われる。これはその健全性評価のための劣化計測が重要であり、本発明が有効である。

【0042】チタン合金は添加元素としてマンガン、クロム、アルミニウム、バナジウム等があるが、アルミニウムの測定がアフィニティの値から有効である。航空機等多くの材料に利用されている。

【0043】ニオブ合金は、超電導材料として錫やジルコニウムを添加したものが、これらの劣化測定は本発明で可能である。バナジウム合金はチタンやアルミニウム、鉄を添加したものが測定可能であり、原子炉材料への適用が検討されている。セラミックスおよびN型半導体については請求項4で説明したとおりである。

【0044】請求項10の発明は、陽電子源と、この陽電子源の近傍に配置され、前記陽電子源から放射された陽電子を受入れ γ 線を発生する2種類以上の元素で構成された被評価材料と、この被評価材料の近傍に配置され前記発生した γ 線の対消滅時の消滅 γ 線を検出する第1の検出器及び第2の検出器と、この第1の検出器および第2の検出器の出力側に接続され、前記消滅 γ 線の同時計数率を測定する同時計数回路とを具備したことを特徴とする。

【0045】本発明によれば、母相元素に比べ、陽電子アフィニティが小さい析出物に陽電子が集まることを利用して、点欠陥濃度と同時に、析出物分布の情報を得ることができる。その結果、機械強度を非破壊で検査することができる。

【0046】

【発明の実施の形態】図1により本発明に係る陽電子による材料劣化度の評価方法及びその装置の第1の実施の形態を説明する。図1は本発明における材料劣化度の評価方法とその装置の第1の実施の形態を合わせて説明するための概略的に示す装置配置図で、本実施の形態において使用する消滅 γ 線の同時測定ドップラー広がり測定するための測定装置の概念図及び一般的な1次元角相関及びドップラー広がり測定するための説明図となっている。

【0047】図1中、符号1は陽電子源で、この陽電子源1から放射された陽電子 e^+ を受入れて消滅 γ 線の γ_1 と γ_2 を発生する2種類以上の元素で構成された材料、つまり測定用サンプル（被評価材料）2が陽電子源1の近傍に配置されている。この測定用サンプル2の近傍に前記 γ_1 を検出する第1の半導体検出器3と、前記

γ_2 を検出する第2の半導体検出器4が配置されている。第1の半導体検出器3と第2の半導体検出器4の信号出力側は同時計数回路5に接続している。

【0048】第1の半導体検出器3と第2の半導体検出器4は対角線の位置に固定設置し、消滅 γ 線である γ_1 と γ_2 の同時計数を行う。第1および第2の半導体検出器3、4は、同じ性能であることが望ましいが、必須条件ではない。陽電子源1は特に限定しないが、測定用サンプル2との距離は一定を保っている。

【0049】第1および第2の半導体検出器3、4は測定時間を短くするため、高効率のものが望ましい。測定用サンプル2と第1および第2の半導体検出器3、4は、等距離である必要はないが、測定中は一定を保つ必要がある。同時計数回路5は前記消滅 γ 線の同時計数率を測定するものである。このように構成した材料劣化度の評価（測定）装置は非常に単純であり、特殊な設定は不要である。

【0050】これまで陽電子消滅測定は、陽電子が点欠陥（原子空孔）の存在位置近くで電子と対消滅する確率が高い特性を利用して、対消滅時に180度反対方向に発生する511keVの γ 線を採用することで、点欠陥濃度を測定している。

【0051】これは陽電子が正の電荷を持つため金属結晶を構成する正イオンから遠ざかるようとする。したがって、結晶中を動く陽電子にとって伝導電子が主な消滅相手となる。原子空孔のように、正イオンの欠けたところや表面に達した陽電子は、そこで捕獲され、消滅する。

【0052】図1に示す角相関法では、対消滅時の消滅 γ 線である γ_1 と γ_2 の同時計数率を測定し、消滅陽電子、電子対の全運動量のx方向成分を求める。これは、 γ_1 と γ_2 の正反対からのずれの角度 θ と、消滅した陽電子、電子対の持っていた全運動量Pのx方向成分Pxとの間に

$$Px = mc \theta$$

mは電子の静止質量、cは光速なる関係があることによる。

【0053】この方法に基づく装置は、5m以上の長さの設置空間と数100MBq以上の強い陽電子源を必要とする。これに対し、どちらか一方の γ 線を高エネルギー分解能の半導体検出器により検出し、そのドップラー広がりを求めることにより、z方向の運動量成分スペクトルを求める方法がある。この方法は、分解能では角相関法に劣るが、最も簡便な測定法の一つである。

【0054】つぎに図1および図2により本発明の第2の実施の形態を説明する。図2は、ドップラー広がり測定で、原子空孔濃度が異なるサンプルのエネルギースペクトルを示している。測定方法は図1における第2の半導体検出器4を除いたものである。すなわち同時測定を行いながら、第1の半導体検出器3のみのエネルギースペクトルを保存することで、図2のようなスペクトルを

得ることができる。

【0055】図2にドップラー広がり法のスペクトルの例を示す。これは、モリブデンにおける原子空孔の集合体であるボイドと、空孔のない完全結晶のスペクトルである。また、簡便化するため、全体の面積に対するAの部分の面積の比をとってSパラメータという数字で定量化することが多い。完全結晶よりボイドでSパラメータが大きくなっていることがわかる。この方法は運動量の広がり定量化することで、点欠陥量を評価する方法がある。

【0056】したがって、点欠陥量は評価できるが、他のパラメータについては知ることができない。点欠陥は、結晶粒界、転位、析出物等に流れて消滅したり、新たに発生するが、その定量化は実験室レベルでも難しい。しかし、材料の劣化と析出物分布との相関が示唆されているものは多い。

【0057】欠陥のない完全結晶ではスペクトルがブロードであるのに対して、点欠陥の集合体であるボイドのあるサンプルでは、中央部のピークが明瞭になっている。すなわち、中央部近傍のピークが明瞭なものほど点欠陥濃度が高い。

【0058】これを定量化したものにSパラメータがある。これは中央部Aの面積と全体の面積の比で定義されたものである。したがって、Sパラメータが大きいほど、点欠陥濃度は高い。

【0059】つぎに図3から図5により本発明の第3の実施の形態を説明する。図3は本発明に係る第3の実施の形態において、母相の鉄原子が白、析出物である銅原子が黒であるとして、アフィニティの小さい銅に向かって陽電子が集まる様子を示した模式図である。

【0060】図4は本発明に係る第3の実施の形態において、鉄-1.0%銅合金を550℃で2時間時効処理したサンプル及び純鉄、純銅サンプルの運動量スペクトル図で、横軸は図1に示す γ_1 と γ_2 のエネルギーの差つまり、反対方向の消滅 γ 線のエネルギーの差を光速 c で割ったもので、縦軸はカウント数を示す。

【0061】図5は本発明に係る第3の実施の形態において、鉄-1.0%銅合金を焼き入れしたもの（bとする）、0.1時間時効したもの（cとする）、0.2時間時効したもの（dとする）、2時間時効したもの（eとする）、リファレンスとして純銅（aとする）のスペクトルを、純鉄のスペクトルで割ったものをそれぞれ示している。

【0062】時効時間が長くなるに伴い、すなわちb, c, d, eの順番にピーク位置が高くなっている。そして純銅であるaが最もピークが高い。また時効時間が長くなるに伴い、銅の析出物が出現し、サイズが粗大になることが判明している。

【0063】つぎに図6により本発明の第4の実施の形態を説明する。図6は、鉄-1.0%銅合金を10時間時効したもの（fとする）、100時間時効したもの（gとする）、312時間時効したもの（hとする）、リファレンスとして純銅（aとする）のスペクトルを、純鉄のスペクトルで割ったものを示している。時効時間が長くなるに伴い、銅の析出物サイズは、さらに粗大になり、f, g, hの順番にピーク位置が低くなっている。

【0064】つぎに図5および図6により本発明の第5の実施の形態を説明する。図5と図6から、鉄-1.0%銅合金を10時間時効したもの（fとする）が純銅にかなり近い運動量分布を示し、時効材としてはピーク高さを示している。ここから反転し100時間時効したもの（gとする）はピークが下がっている。高運動量成分のみに注目すると、0.2時間時効材（d曲線）と100時間時効材（g曲線）はよく似ている。

【0065】しかし、低運動量成分を比較すると、図5では1以下であり、減少の傾きが小さいのに対して、図6では1以上であり、減少の傾きが大きい。これから、ピークが上昇傾向にあるのか、下降傾向にあるのかが区別できる。運動量の低成分と高成分を見れば、析出物のサイズが判明する。

【0066】つぎに図5および図6により本発明の第6の実施の形態を説明する。本実施の形態は被評価材料を原子炉圧力容器の材料に適用したことにあり、原子炉圧力容器の材料は鉄-銅系合金である。本実施の形態によれば、第3から第5の実施の形態が適用でき、これにより材料の劣化度を評価できる。

【0067】つぎに、表1により本発明の第7の実施の形態を説明する。表1は公開されている各元素の陽電子アフィニティの計算値を示しており、表1により、陽電子アフィニティの大きな元素を母相、小さな元素を添加元素とし、添加元素が析出する組成のもの全てについて、図5や図6で示した運動量分布を得ることができる。

【0068】

【表1】

陽電子アフィニティ (eV)												C
Li	Be											-2.50
-7.36	-3.14											
Na	Mg											Al
-7.12	-6.18											-4.41
												Si
												-6.95
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge
-7.05	-6.40	-5.10	-4.06	-3.44	-2.62	-3.72	-3.84	-4.18	-4.46	-4.81	-5.24	-6.69
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Sn
-6.98	-6.41	-5.31	-3.98	-2.93	-1.92	-1.67	-1.92	-3.10	-5.04	-5.36	-5.78	-7.60
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au		Pb
-6.94	-6.13	-4.90	-3.70	-2.63	-1.31	-0.97	-0.89	-1.53	-3.63	-4.59		-5.56
												Ne
												-22.3
												Ar
												-15.9
												Kr
												-14.6
												Xe
												-13.2

【0069】つぎに、表1により本発明の第8の実施の形態を説明する。本実施の形態は被評価材料を原子炉燃料部材に適用したことにあり、原子炉燃料部材であるジルカロイは、ジルコニウム-錫系合金であり、陽電子アフィニティの上下が適合する。これによりジルカロイの劣化度を評価できる。

【0070】表1により、陽電子アフィニティの大きな元素、例えばシリコン中のリンやリチウムを測定することで、半導体の劣化を評価できる。また、表1により、陽電子アフィニティの大きな元素、例えばジルコニア中のチタンを測定することで、セラミックスの劣化を評価できる。

【0071】

【発明の効果】本発明によれば、無機材料使用中の熱、応力、放射線等の外部要因による点欠陥濃度及び析出物サイズ分布を非破壊で評価することができる。したがって、これまで機械試験やミクロ組織試験等の破壊試験により、材料の健全性を評価していた分野において、簡便で低コストな評価を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る材料劣化度の評価方法及びその装

置の第1の実施の形態を説明するための概略的に示す装置配置図。

【図2】本発明に方法における第2の実施の形態の原子空孔濃度が異なるサンプルのエネルギースペクトル図。

【図3】(a)は本発明方法における第3の実施の形態の模式図、(b)は(a)のエネルギー分布図。

【図4】同じく、鉄-1.0%銅合金を550℃で2時間時効処理した運動量分布図。

【図5】同じく鉄-1.0%銅合金を焼き入れし、各々の時間時効処理して純鉄との比で示すスペクトル図。

【図6】本発明方法の第4及び第5の実施の形態における鉄-1.0%銅合金の純鉄との比で示すスペクトル図。

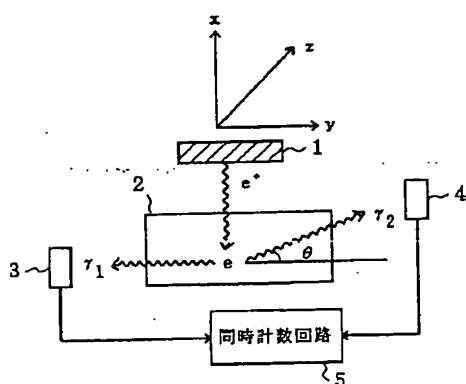
【図7】請求項2の発明を説明するための陽電子消滅 γ 線のドップラーシフトを電子対重心系と観測者系で対比して示す原理図。

【図8】請求項3の発明を説明するための鉄中の添加元素の運動量を純鉄との比で示すスペクトル図。

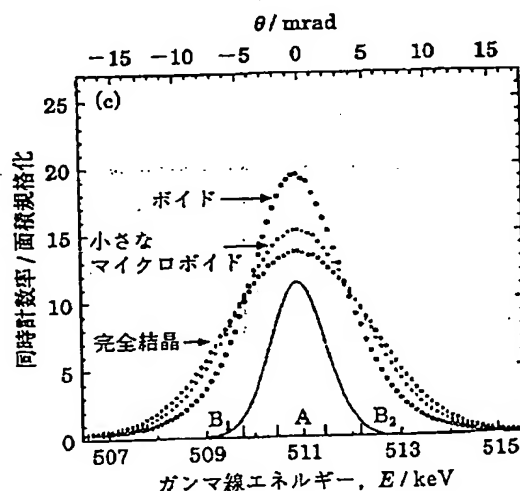
【符号の説明】

1…陽電子源、2…測定用サンプル(被評価材料)、3…第1の半導体検出器、4…第2の半導体検出器、5…同時計数回路。

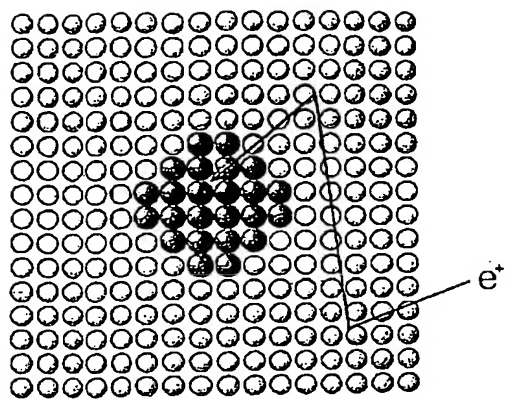
【図1】



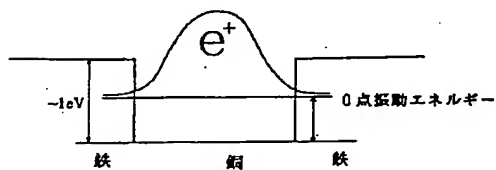
【図2】



【図3】

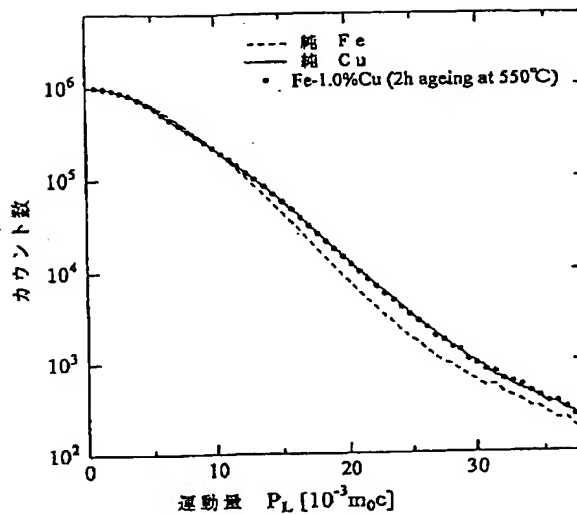


(a)

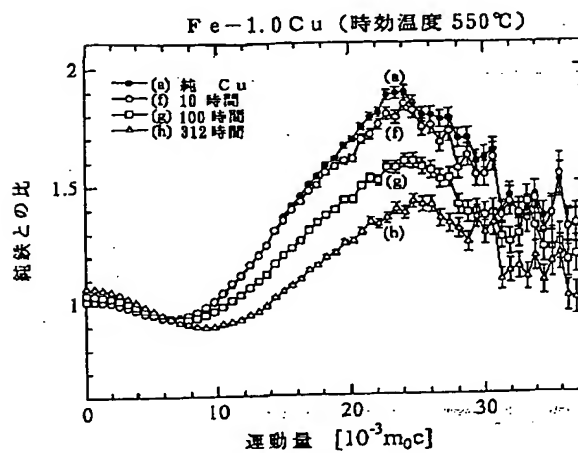


(b)

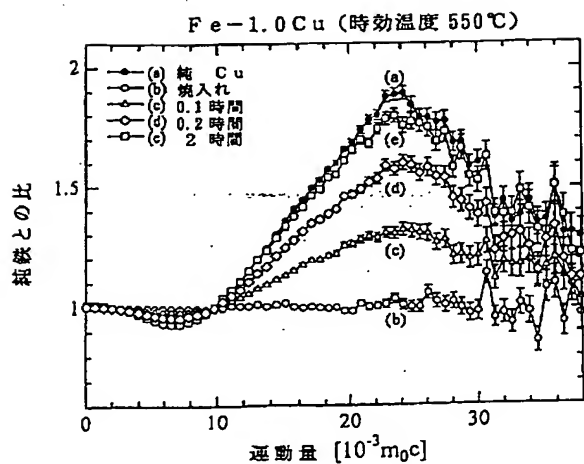
【図4】



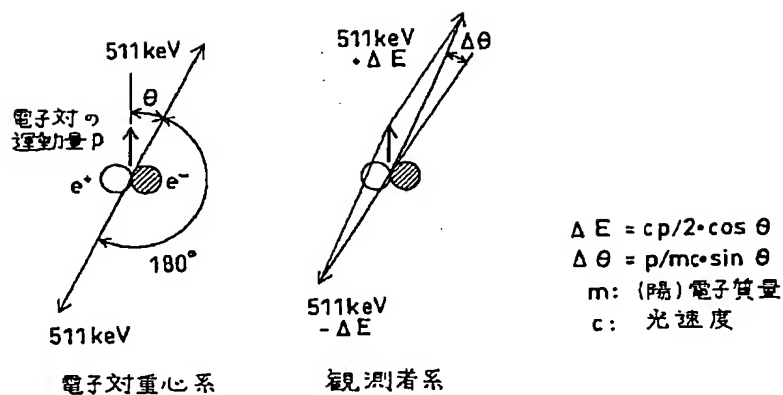
【図6】



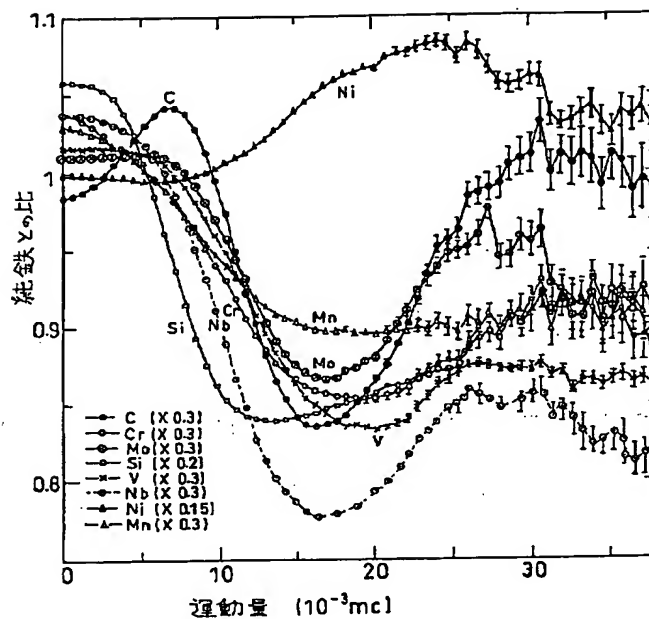
【図5】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 雅幸
 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1 東北
 大学金属材料研究所内

(72)発明者 永井 康介
 茨城県東茨城郡大洗町成田 東北大学金属
 材料研究所 付属材料試験炉利用施設内

Fターム(参考) 2G001 AA08 CA02 DA02 DA06 EA03
 FA01 GA01 KA03 KA20 LA02
 LA06 LA20 NA03 NA07 NA10
 NA11 NA12 NA15 NA17
 2G075 AA01 BA16 CA04 CA38 DA15
 EA03 EA07 FA05 FA18 FB10
 FC20 GA19 GA21

